

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-279154

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

C09D 11/18

(21)Application number : 2000-094849

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : MORITA MASAOKI  
SUZUKI SUSUMU  
TAKAYANAGI TOSHIKI  
KOBAYASHI KYOKO

(54) OILY BALL POINT INK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chromatic oily ball point ink which shows excellent resistance to alcohols and is also excellent in long-term stability.

SOLUTION: The chromatic oily ball point ink comprises at least an alcohol-soluble dye, a resin and an organic solvent and further comprises particles of a chromatic organic pigment, the rate of change in the difference ( $\Delta L$ ) of lightness indices (L) expressed as a Hunter color difference being 70% or less when an alcohol resistance test is carried out as described in 'ISO 12757-2: 1998 Ball Point Pen and Refill, Section 2: For Official Document', the  $\Delta L$  of the drawing line after the test being 3 or less.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-279154

(P2001-279154A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ数 (参考)
C 0 9 D 11/18		C 0 9 D 11/18	4 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-94349 (P2000-94349)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000005657

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72) 発明者 森田 昌明

群馬県岡崎市立石1091番地 三菱鉛筆株式

会社群馬研究開発センター内

(72) 発明者 鈴木 進

群馬県岡崎市立石1091番地 三菱鉛筆株式

会社群馬研究開発センター内

(74) 代理人 100112335

弁理士 藤本 英介 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油性ボールペン用インク

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐アルコール性を示し、かつ経時安定性にも優れた有彩色の油性ボールペン用インクを提供すること。

【解決手段】 アルコール可溶染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に有彩色の有機顔料の粒子を含有し、かつ「ISO 12757-2: 1998 ボールペン及び中しん、第2部: 公文書用」に記載されている耐アルコール性試験を実施した際にハンターの色差式の明度指数 (L\*) の差 (ΔL\*) の変化率が70%以下であり、かつ実施後描線のΔL\* が-3以下であることを特徴とする有彩色の油性ボールペン用インク。

(2) 特開2001-279154

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコール可溶染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に有彩色の有機顔料の粒子を含みかつ「ISO 12757-2:1998 ボールペン及び中しん、第2部:公文書用」に記載されている耐アルコール性試験を実施した際に〔（実施前描線のΔL）-（実施後描線のΔL）〕／（実施前描線のΔL）×100で算出されるハンターの色差式の明度指数（L）の差（ΔL）の変化率が70%以下であり、かつ実施後描線のΔLが-3以下である筆を特徴とする有彩色の油性ボールペン用インク。

【請求項2】 有彩色の有機顔料の粒子が、インク全量に対して3～20重量%含むことを特徴とする請求項1記載の有彩色の油性ボールペン用インク。

【請求項3】 有彩色の有機顔料の粒子が、ポリビニルブチラール樹脂で分散されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の有彩色の油性ボールペン用インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油性ボールペン用インク、特に色材としてアルコール可溶染料と有彩色の有機顔料を使用した耐アルコール性に優れた経時安定性に優れた有彩色の油性ボールペン用インクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】多くの油性ボールペンでは、堅牢性を高めるために、染料分子中に配位結合した金属を有した金属錯塩性染料をアルコール可溶性に修飾した等のものが多く使用されていた。黒インクでは堅牢性の高い染料としてニグロシンを使用したりしている。また、特公昭57-43185、特開平6-157966、特開平6-192612、特開平6-248217、特開平6-313144、特開平6-313145、特開平7-79504、特開平8-41407、特開平8-41408、特開平8-120206、特開平8-134393、特開平9-78021、特開平10-60356、特開平11-293174等では顔料を用いた例も見かけるが、実際の商品では、非常に高粘度に設定されたインクを加圧ユニットで押し出すようないわゆる加圧ボールペン等で一部見かける程度である。

【0003】、しかしながら、染料分子中に配位結合した金属を有した金属錯塩性染料をアルコール可溶性に修飾した染料では耐光性は向上するものの「ISO 12757-2:1998 ボールペン及び中しん、第2部:公文書用」に記載されている耐アルコール性試験では多くの場合、描線が流れてしまい判読が困難となる。特に、黒以外の有彩色の油性ボールペン用インクの場合に顕著であり、青、赤、緑などの有彩色の場合、長時間アルコールに晒されると筆記描線はほとんど残らない。

【0004】また、油性ボールペンでは、水性ボールペンなどと異なりキャップをしなくても良いように、蒸気圧の低い溶剤を使用しているため、過剰にインクが紙面

2

に乗った場合、裏抜けといったような不具合がある。そこでインクの吐出量が比較的少なくても十分な濃度の描線が得られるように着色剤を高濃度に含有している場合が多い。このため顔料のみで実用上十分な描線濃度を得るための量をインク中に含有させた場合には、経時安定性が劣り非常に短時間に筆記不能になってしまったり、高濃度の顔料分散体を工業的に作ることは実際上困難であったり、コスト的に、また、経時安定性を優先した場合には、充分な量の顔料がインク中に含まれないために筆記描線が薄く実用に耐えない場合が多い。

【0005】また、先に示した特許などでは染料と顔料が併用可能であると表記されているものの多くの場合、染料単独あるいは顔料単独の例が示されているだけであり、染料と顔料を組み合わせた際の問題点について言及しているものはない。特開平6-157966ではシアニンプールブルーB N R SとスピロンバイオレットC-RH、ベンジラルアルコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ケトン樹脂と潤滑剤である4、4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンの混合例があるが、これら60℃～70℃で4時間撹拌し1日放置後に確認すると、流動性がほとんど無く、ボールペン形態に仕上げた場合でもほとんど筆記できなかった。また、加圧過剰すると、インク全量を過剰でせず、一部着色のインクが得られ、塗紙上にシアニンプールブルーB N R Sと思われる過剰残量が見られた。更に、特開平11-293174にはカーボンブラックとアルコール可溶染料を使用した例が示されているが、これは黒インクであり、前述したように黒インクは合金顔料を使用した場合でも有彩色インクに比較して耐アルコール試験での描線が完全には判読不能になりやすく、かつ、全般的な堅牢性が高く耐アルコール性も良好なニグロシン染料が存在するため耐アルコール性の向上と言った面での新規性はない。

【0006】また、顔料分散剤及び粘度調整剤としてブチラール樹脂を使用した場合の利点としては、顔料の分散性及び安定性の向上と筆感が良くなるといった事柄があげられる。特に顔料の分散性及び安定性の向上と言った面では効果が顕著であり、その他の樹脂分散や界面活性剤による分散では充分な分散性が得られなかったり、初期的には分散しても経時的な安定性に欠けたり、ボールペンインクとして必要な潤滑剤、防錆剤、粘弾性付与剤などを添加した場合に糸が壊れたりする場合が多いのに対してこれら全てを満足する分散体が得られる。ただし、顔料のみをブチラール樹脂で分散する場合は、満足すべき描線濃度を得るには顔料の配合量を多くしなければならぬ。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従来の課題に鑑み、有彩色の油性ボールペンにおいても非常に優れた耐アルコール性を示し、かつ経時安定性に優れた油性ボールペン用インクを提供することを目的とす

(3)

特開2001-279154

3

4

るものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、色材としてアルコール可溶染料と有彩色の有機顔料を併用することにより、非常に優れた耐アルコール性を示すことを見出し本発明を完成するに至ったのである。即ち、本発明は

(1) アルコール可溶染料と樹脂と有機溶剤を少なくとも含有し、更に有彩色の有機顔料の粒子を含みかつ「IS 0 12757-2:1998 ボールペン及び中しん、第2部公文書用」に記載されている耐アルコール性試験を賓施した際に

{(実施前描線のΔL)-(実施後描線のΔL)} / (実施前描線のΔL) × 1

0.0で算出されるハンターの色差式の明度指数(以下L)の差(以下ΔL)の変化率が70%以下であり、かつ実施後描線のΔLが-3以下であることを特徴とする有彩色の油性ボールペン用インク。

【0009】(2) 有彩色の有機顔料の粒子が、インク全量に対して3~15重量%含むことを特徴とする請求項1記載の有彩色の油性ボールペン用インク。

(3) 有彩色の有機顔料の粒子が、ポリビニルブチラール樹脂で分散されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の有彩色の油性ボールペン用インク。

【0010】上記本発明において、Lは JIS Z 8722 などに規定される三刺激値のうちのYから、 $L = 100Y / 2$ により算出されるものであり、JIS Z 8730 などに規定されているもので、ΔLはこのLの差を言う。尚、上記本発明中で示しているΔLは、 $\Delta L = (\text{無地の筆記用紙のL}) - (\text{所定の条件で筆記された筆記用紙のL})$

を示している。

【0011】本発明における、耐アルコール性試験前後のΔLの変化率が70%以下、かつ試験後の描線のΔLが-3以下であれば耐アルコール試験後の描線も明確に判読可能であるが、ΔLの変化率が70%を超えまたは試験後描線のΔLが-3を超える場合には試験後の描線の判読が困難となる。

【0012】本発明では、色材としてアルコール可溶性染料と有彩色の有機顔料を併用することにより通常の筆記に際しては染料の鮮やかな発色力により十分な濃度の描線が得られると共に、万が一改竄・書き換えなどの目的で描線にアルコールを塗布されてもアルコールに溶解しない顔料が紙面に残るため描線が判読不能にならないと言ったような染料と顔料の特性を生かした有彩色の油性ボールペン用インクが得られるものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。アルコール可溶染料としては従来使用しているものが主として用いることができる。具体的

には、田岡染料製造(株)製のRhodamine B Base (C.I. Solvent Red 49)、中外化成(株)製のSolan Red 3 R (C.I. Solvent Red 18)、National Aniline Div.製のMethyl Violet 2B Base (C.I. Solvent Violet 8)、BAS F社製のVictoria Blue F4 R (C.I. Solvent Blue 2)、NIGROGINE BASE LK (C.I. Solvent Black 5)、オリエント化学工業(株)製のVALIFAST YELLOW 3104 (C.I. Solvent Yellow 19)、VALIFAST YELLOW 3105 (C.I. Solvent Yellow 21)、SPIRITBLACK AB (C.I. Solvent Black 5)、VALIFAST BLACK 3804 (C.I. Solvent Black 34)、VALIFAST YELLOW 1109、VALIFAST ORANGE 2210、VALIFAST RED 1320、VALIFAST BLUE 1605、VALIFAST VIOLET 1701。

【0014】保土谷化学工業(株)製のSpilon Black GNH Special (C.I. Solvent Black 43)、Spilon Yellow C-2GH、Spilon Yellow C-GNH、Spilon Red C-GH、Spilon Red C-BH、Spilon Blue BPH、S.B.N. Blue 7G1、Spilon Blue C-RH、Spilon Violet C-RH、S.P.T. Orange-6、S.P.T. Blue-111などが例示できる。これらの染料は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上混合して用いても良い。これらのアルコール可溶染料はインキ組成物の全量に対して5~40重量%の範囲であることが好ましい。

【0015】本発明のインキ組成物に使用される有彩色の有機顔料としては、従来の油性ボールペンインクに使用されている種々の有彩色の有機顔料が使用可能であり、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フグロシアニン顔料、アントラキノン顔料、キノキドリン顔料、染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料等が挙げられる。更に具体的に説明すると、青色の着色剤としての有機顔料としては、下記に示す種々の青顔料が使用可能である。

【0016】例えば C.I. Pigment Blue 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、16、17、28、29、36、C.1. Pigment Blue 60 等が挙げられ、顔料の製造段階で界面活性剤などにより表面処理されたものであつても良い。特に青顔料の具体例としては、Clariant社製のGraphol Blue 2GL5、Sandorin Blue RL、Sandorin Blue 91052、ICI 社製の Lutetacyanine CSN、Mobay社製の Palomar Blue B4806、Palomar Blue B4707、Worlee社製の Endurophthal Blue BT-7880、Cappelle 社製の Phthalocyanine Blue RS 1517C、

【0017】BASF 社製の Heliofen Blue L5920、Heliofen Blue L6875F、Heliofen Blue L5901F、Heliofen Blue 6905F、Heliofen Blue L6975F、Heliofen Blue 6989F、Heliofen Blue L7072D、Heliofen Blue L7080、Heliofen Blue L7101F、Heliofen Blue L6705F、Zeneca 社製の Monastral Blue FBN、Monastral Blue CSN、Monastral Blue FNX、Mondite Blue RL、FrancoIor 社製の Catulia Cyanie L.P.S、Woo Sung 社製の Cyanie Blue A-1700、Cyanie Blue B-7000、Cyanie Blue B-7800、Cyanie

5

Blue B-8000.

【0018】Sun 社製の Sunfast Blue 249-1282. Fran-  
color 社製の Catulia Cyanine I. J5. Hoechst 社製の H-  
ostaperm Blue BLF. RenoI Bue A2RE. Ciba-Geigy 社製  
の Irgalite Blue GLNF, Irgalite Blue GLVD, Irgalite  
Blue ATC. Shepherd 社製の Sovereign Blue 385. Holi-  
and Blue 212. Kindfisher Blue 211. Olympic Blue 19  
Q. Lub 社製の Ultramarine Blue. Dai Color Italy 社  
製の Blue EP37. Chromofine Blue 4920. Worlee 社製  
の Endurophthal Blue BT-7290. Heubach 社製の Heucos-  
ine Blue G1737. Heucosine Blue HS-5000. Lackecht B  
lue G1737.

【0019】Kenalake 社製の Kenalake LFBKX. Ciba S-  
pecialty Chemicals 社製の CHROMOPHTAL Blue A3R, MIC-  
ROLITH Blue 4G-WA. Ciba-Geigy 社製の MICROLITH Blu-  
e 4G-A. 大日精化工業 (株) 製の Chromofine Blue 493  
Q. Chromofine Blue 5188. Chromofine Blue SR5020.  
大日本インキ化学工業 (株) 製の Fastogen Blue 5030  
L. Fastogen Blue 5420SD. Fastogen Blue 5502. Fasto-  
gen Blue TGR-F. Fastogen Blue EP-7. 山陽色素 (株)  
製の Cyanine Blue G-134. Cyanine Blue SAS. Cyanine  
Blue KKS. Cyanine Blue 4033 等の顔料がある。

【0020】赤色の着色剤としての有機顔料としては、  
種々な赤有機顔料が使用可能であり。例えば C.I. Prime-  
nt Red 17, 144, 166, 170, 177, 202, 214, 220, 254 等が挙げ  
られ。顔料の製造段階で界面活性剤等により表面処理さ  
れたものであっても良い。市販されている具体的な商品  
名としては、Ciba Specialty Chemicals 社製の Chromoph-  
thal DPP RED 80. Chromophthal DPP RED 8P. Chromophtha-  
l DPP RED DPP. Irgazin DPP Red 8Q. Irgazin DPP Red  
BTR. Chromophthal RED A2B. Chromophthal RED A3B. Cr-  
omophthal Scarlet R. Chromophthal Scarlet RN. Chromo-  
phthal ScarletBR. Chromophthal Red BRN. Cinquasia Ma-  
genta TR 235-6.

【0021】大日精化工業 (株) 製の Dainichi Fast Po-  
ppy Red G. Dainichi Fast Poppy Red R. Bayer 社製の  
Bayferrox Red 110M. Bayferrox Red 120MN. Bayferrox Re-  
d 130M. Cappelletti 社製の Tolundine Red C0335C. Tolund-  
ine Red RND333C. Bonitol Red BM. Bonitol Red 4844  
C. Lysopac Red 4841C. Cappelletti Red 4435B. Cappelletti  
Red 4437B. Mineral Orange Thiosol QL. Mineral Ora-  
nge Thiosol G. Mineral Orange Solipur GH. Mineral Re-  
d Solipur 3BH. Lysopac Red 7030C. Hercules 社製の Copp-  
eras Red R9998.

【0022】BASF 社製の Sicored L375Q. Lithol Schar-  
lach L4301. Litholechthamaroon L4763. Sicoflush-P-Ma-  
roon 4763. Paliozen Redviolet L5080. Sicotrans Red  
L2817. Sicomin Red L3025. Sicomin Red L3230s. Sic-  
o Fast Scarlet L4252. Heubach 社製の Heucotron Red  
230. Paliozen Red 3880HD. Paliozen L3920. Palioze

(4)

特開2001-279154

5

n Red L4210. Ciba-Geigy 社製の Homa Molybdator.ML  
N-74-SQ. Homa Molybdator.MLH-740-Q. Irgalite Red  
3RS.

【0023】Woo Sung 社製の Tolundine Red L. Tolund-  
ine Red K. Bon Red SR. Bon Red 3M. Bon Red MP. Fas-  
t Bordeaux C. Lake Red C-900. Lake Red C-900. Fast  
Red FGR. Chromophthal Red A2B. Chromophthal Red A3  
B. Hoechst 社製の Novoperm Red Viorer MRSnew. Peman-  
ent Bordeaux FGR. Permanent Red FGR7Q. Hostaperm Ros-  
a E. Novoperm Reel F3RK70. Miles 社製の Quindo Mac-  
enta RV6832. Bayer-Mobay 社製の Perrindo Maroon R64  
22. Sandoz 社製の Graphitol Red 5BL5 などの顔料があ-  
る。

【0024】黄色の着色剤としての有機顔料としては、  
種々の黄色有機顔料が使用可能であり。例えば C.I. Pi-  
gment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 55, 81, 83, 74, 93, 94, 9  
5, 97, 109, 110, 120, 128, 138, 147, 154, 155, 167, 185, 191  
等が挙げられ。顔料の製造段階において界面活性剤など  
で表面処理されたものであってもよい。具体例として  
は、BASF 社製の Paliozol Yellow 2140HD. Sicopal Ye-  
llow L1110. Sicotan Yellow L1912. Sicomin Yellow L  
1622. Sicomin Yellow L1630S. Sicomin Yellow L1635  
S. Sicotrans Yellow L1916. Sico Yellow L252HD. Pal-  
iozen Yellow L1482. Paliozen Yellow L1560. Paliozo-  
l Yellow D1155. Paliozol Yellow L0960HD.

【0025】Ciba-Geigy 社製の Homa Chrome Yellow  
QX AX-15. Homa Chrome Yellow QXAH-35. Homa Chr-  
ome Yellow QU-15-SQ. Irgazin Yellow QO. Irgazin Ye-  
llow 2RLT. Irgazin Yellow 3RLTN. Irgazin Yellow SGL  
T. Irgazin Yellow 2GLTE. Bayer 社製の Bayferrox 91  
5. Bayferrox 920. Bayferrox 3420. Bayferrox 3910.  
Bayferrox 3920. Hoechst 社製の Novoperm Yellow H2  
G. Hostaperm Yellow H4G. Hostaperm Yellow H3G. Hos-  
taperm Yellow H6G. Novoperm Yellow F2G. Novoperm Y-  
ellow HR70. 山陽色素 (株) 製の Pigment Yellow 171  
7. Pigment Yellow 145Q. Pigment Yellow 1710. Pigmen-  
t Yellow 1711. Pigment Yellow 1707. Pigment Yellow  
8104. Pigment Yellow 1425. Light Fast Pigment Yel-  
low R.

【0026】大日精化 (株) 製の SEIKA FAST YELLOW 1  
00H. SEIKA FAST YELLOW A-3. SEIKA FAST YELLOW 203  
5. SEIKA FAST YELLOW 2054. SEIKA FAST YELLOW 230  
Q. SEIKA FAST YELLOW 2200. SEIKA FAST YELLOW 227  
Q. SEIKA FAST YELLOW 2400 (B). SEIKA FAST YELLOW  
50Q. SEIKA FAST YELLOW 2600. SEIKA FAST YELLOW ZAY-  
-250. SEIKA FAST YELLOW 2700 (B). SEIKA FAST YELL-  
OW 2770. クラリアント社製の Sandrin Yellow 4G. PV  
Fast Yellow HGR. Novoperm Yellow FGL. Novoperm Yel-  
low H10G01. HANSA Yellow 10G. PV Fast Yellow H2G-0  
1. Permanent Yellow NCG などの顔料がある。

(5)

特開2001-279154

7

8

【0027】緑色の着色剤としての有機顔料としては、様々な緑色有機顔料が使用可能であり。例えば、C.I. Pigment Green 7, 17, 35, 50, 70 等が挙げられ、顔料の製造段階に界面活性剤などで表面処理されたものであってもよい。具体例としては、大日本インキ社製の Chromofine Cyanine Green 20N, Chromofine Cyanine Green 530L, Chromofine Cyanine Green 20N, Dainichi Cyanine Green 537, Dainichi Cyanine Green FG, Dainichi Cyanine Green FQ1, Chromofine Green 5370, 大日精化社製の Fastogen Green 5005, Fastogen Green 5710, Fastogen Green B, Fastogen Green S, Fastogen Green S F, Fastogen Green 50, Fastogen Green 2YK,

【0028】BASF 社製の Heliogen Green 8680, Heliogen Green 8681K, Heliogen Green 8682T, Heliogen Green 8730, Heliogen Green 8730K, Heliogen Green A, Heliogen Green QM, Heliogen Green G, Heliogen Green GA, Heliogen Green QN, Heliogen Green GTA, Heliogen Green QV, Heliogen Green QMS, Heliogen Green K 8730, Heliogen Green L8730, Fastogen Green MV, Fastogen Green YCN, Heliogen Fast Green GT, Heliogen Green 6G, Heliogen Green 5GA, Heliogen Green 8GA, Heliogen Green 9360, Heliogen Green K9360, Heliogen Green L9140, Heliogen Green L9361,

【0029】Ciba Specialty Chemicals 社製の Iragalite Fast Brilliant Green 3QL, Iragalite Fast Brilliant Green QL, Iragalite Green QLN, Iragalite Green 6G, 京洋インキ社製の Liofast Green B237, Lionol Green B 201, Lionol Green Y 102, Lionol Green YS 07, Lionol Green 2Y 301, Lionol Green 2YS, Lionol Green 6YK, Lionol Green 6YKQ, Polymon Developments Ltd. 社製の PolymoGreen FBH, PolymoGreen FQH, PolymoGreen 6G, PolymoGreen G, PolymoGreen QN, PolymoGreen QN 500, 山陽色素社製の Sanyo Cyanine Green, Sanyo Phthalocyanine Green F6G, Sanyo Phthalocyanine Green FB, Sanyo Phthalocyanine Green FB Pure, SAX, SAX (pigment), Sanyo Phthalocyanine Green 6YSなどの顔料がある。

【0030】これらの有彩色の有機顔料は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。更にはこれら有機顔料の分散剤としてブチラール樹脂を使用した場合が好ましい。本発明では染料併用系でこれら有彩色の有機顔料の配合量は、インキ全量に対して3～20重量%、好ましくは4～15重量%である。かかる有彩色の有機顔料の配合量が3重量%未満では、本発明の構成要件とする耐アルコール性試験を実施した際の変化率が70%以上となり、且つ実用後指標のΔLも-3以上となって、耐アルコール性に乏しく、耐アルコール性試験で變る指標が視認出来なくなる。また、20重量%を越えたとインキの稠度性が強くなり速乾に於けるインク追従性が劣化したり経時安定性に悪影響を与え

る。なお本発明では、前記した染料及び有彩色の有機顔料を併用した色剤のトータル配合量では、インキ組成物の全重量に対し8～60重量%の範囲であることが好ましい。ここで色剤の配合量が8重量%未満では前記した際の濃縮濃度が薄く実用的ではない。また、60重量%では揮発による溶剤の損失により、粘度上昇や溶解性不足などから経時安定性に大きな問題が生じる。

【0031】本発明の油性ボールペン用インキには、前記の色剤を溶解または分散させるために有機溶剤が使用される。この場合の有機溶剤は、染料を溶解する有彩色の有機顔料を溶解しないものであれば、通常の油性ボールペンインキに用いられている溶剤、すなわち、前記の色剤を溶解または分散し、かつ比較的高沸点であるものが使用される。このようなものとしては、例えばベンジルアルコール、フェノキシエタノール、カービトール類、セロソルブ類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよく、その配合量は組成物全量に基づき20～70重量%の範囲であることが好ましい。この場合、20重量%以下では、添加される着色剤その他の溶解性の点で好ましくない。また70重量%以上では、含有される着色剤が不足し粘度不足となる点で好ましくない。

【0032】本発明では有彩色の有機顔料を均一に分散させ、かつ粘度調節剤としてブチラール樹脂を使用することが望ましい。ブチラール樹脂としては、ヘキスト社製のMowital B20H, B30B, B30H, B50T, B50H, B60H, B70H, B20H, 清水化学工業(株)製のエスレック B, BH-3, BL-1, BL-2, BL-L, BL-S, BM-1, BM-2, BM-5, BM-S, BX-L, 電気化学工業(株)製のデンカブチラール#2000-L, #3000-1, #3000-2, #3000-3, #3000-4, #3000-K, #4000-1, #5000-A, #6000-Cなどが挙げられる。

【0033】また、本発明のインキ組成物には、ブチラール樹脂と併用して粘度調節剤として他の樹脂を含有せしめることができ、通常の油性ボールペン用インキ組成物に使用されている樹脂、例えば、ケトン樹脂、アセトフェノン樹脂、スルフォアミド樹脂、マレイン樹脂、エステルガム、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、及びそれらの変性物が例示できる。これらの樹脂はブチラール樹脂との併用であれば単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。また、これらの樹脂の含有量は、インキ組成物全体に対して、5～30重量%である。この場合、5重量%以下では、必要最低限の粘度が得られない点で好ましくない。また30重量%以上では、得られる粘度が高くなりすぎる点で好ましくない。

【0034】本発明のインキ組成物には、前記必須成分に加え、通常の油性ボールペン用インキに用いられている他の添加物、例えば脂肪族炭酸、炭酸エステル系潤滑剤、界面活性剤、防錆剤、酸化防止剤、潤滑油などを必要に応じて添加することもできる。本発明の筆記具用イ

(6)

特開2001-279154

9

10

ンキ組成物は、ボールペン、万年筆、サインペン、マーカーペン等に好適に使用できる。特に、本発明の油性ボールペンとしては、上記油性インキ組成物をポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超合金）を有するリフィールに充填し油性ボールペンに仕上げたものが望ましい。

【0035】

【実施例】以下に本発明の実施例、比較例及び試験例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例によって何ら限定されるものではない。

【0036】実施例1～4、比較例1～5

各種の顔料と染料からなる着色剤、溶剤、樹脂及び潤滑\*

\* 剤からなる組み合わせ成分からなる油性インキ組成物を下記の製造方法で製造した。インキ組成物の製造においては、先ず、顔料は適宜良く知られている方法、例えばボールミルや三本ロールなど用いて分散し、それを遠流冷却器、攪拌槽を備えた容器に移した後、その他の成分を投入し、60℃、10時間攪拌し、加圧濾過により不純物を除いて表1に示す実施例1～4及び比較例1～5の油性インキ組成物を調整した。表1中の組成の配合数値は重量部を示す。

【0037】

【表1】

原料名	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
着色剤	100	80	80	80	100	70		20		
溶剤										
樹脂										
潤滑剤										
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

\*1 住友化学工業株式会社  
\*2 住友化学工業株式会社  
\*3 Clariant社製  
\*4 住友化学工業株式会社  
\*5 住友化学工業株式会社  
\*6 ISP社製  
\*7 ヤマハシケミカル株式会社  
\*8 BASF社製

(7)

特開2001-279154

11

【0038】上記方法で調整した各油性インキ組成物をポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超鋼合金で、直径0.7mm）を有するリフィールに充填した後、これを市販の三菱鉛筆（株）製のSA-Rの軸に組み立て油性ボールペンに仕上げた。これらのリフィールまたは油性ボールペンを使用して以下の試験を実施した。

【0039】1）経時安定性試験（強制劣化試験で代用）

前述のリフィールを各インキについて15本ずつ50℃、80%RHの高温高湿槽内に3ヶ月迄保管し、1月毎に5本ずつ取り出し、そのリフィールを室温まで放冷後、手書きで線を描き記して下記の基準で筆記性を調べた。

◎：試験前と同様に筆記できる。

○：試験前と比較して多少変化がある。

△：カスレが生じる。

×：筆記不能。

【0040】2）描線濃度

油性ボールペン5本を筆記試験機で荷重200g、筆記速度4.5m/min条件で「ISO14\* 角度70°、筆記速度4.5m/min条件で「ISO14\*」

12

\*145-1:1998 水性ボールペン及び中しん、第1部：一般筆記用」に規定された用紙に筆記し、得られた筆跡の濃さを目視で観察した。

○：適度な濃さ

×：薄い

【0041】3）描線堅牢度（耐アルコール性試験）

上記2）で得られた筆記描線から切り取った紙片をそのまゝ及びその「ISO12757-2:1998 ボールペン及び中しん、第2部公文書用」に記載されている耐アルコール性試験を実施した後の紙片の明度を分光測色計 M ODEL MSC-5（スカ試験器（株）製）で光源D<sub>65</sub>、測定孔φ3.0mmで正反射光を含む条件で測定した。

3）-1：ハンターの色差式の明度指数の差（ΔL）の変化率

$$\frac{(\text{実施前描線の}\Delta L) - (\text{実施後描線の}\Delta L)}{(\text{実施前描線の}\Delta L)} \times 100$$
より算出

3）-2：耐アルコール試験実施後描線の明度指数の差（ΔL）

【0042】

【表2】

		経時安定性試験			描線濃度	耐アルコール性	
		1M	2M	3M		変化率%	実施後ΔL
実施例	1	◎	◎	◎	○	5.0	-8.4
	2	◎	◎	◎	○	8.0	-5.9
	3	◎	◎	◎	○	40.0	-8.9
	4	◎	◎	◎	○	60.0	-3.5
比較例	1	◎	◎	◎	○	78.0	-2.1
	2	×	×	×	○	6.0	-5.5
	3	◎	◎	◎	○	83.0	-2.1
	4	◎	◎	◎	○	100.0	0.0
	5	◎	◎	◎	×	0.0	-6.1

【0043】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明の油性ボールペン用インク、特に色材としてアルコール※

※可溶性染料と有彩色の有機顔料を併用することで耐アルコール性に優れかつ経時安定性に優れた有彩色の油性ボールペン用インクを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高▲御▼ 利明  
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内

(72)発明者 小林 京子  
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社群馬研究開発センター内

Fターム(参考) 4J039 A007 B007 B014 B015 B001  
B002 B012 B022 B023 C004  
EA39 EA44 GA27